

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-162745

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F220/26
C08K 5/00
C08K 5/17
C08L101/00
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-360110

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.2000

(72)Inventor : IWAI TAKESHI
HANEDA HIDEO
FUJIMURA SATOSHI

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemically amplifying positive resist composition of high resolution which is excellent in the resistance to dry etching and adhesion to a substrate, giving a good form of the resist pattern improved in line edge roughness.

SOLUTION: The chemical amplifying positive resist composition includes (A) a resin component which is enhanced its solubility in an alkaline solution by the action of an acid, (B) an acid generating component which generates an acid by the exposure of a radiation and (C) an organic solvent. The composition of (A) is a poly (meth)acrylate of which (meth)acrylate units of the main chain containing a dissolution inhibiting group are at least partially replaced with esters induced from a (meth)acrylic acid and a lactone-ring containing bridged saturated polycyclic alcohol or those induced from a (meth)acrylic acid and a linear alcohol substituted with hydroxyl, alkoxyl or acyl groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

NOTICES

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

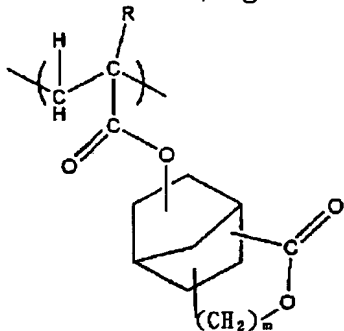
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

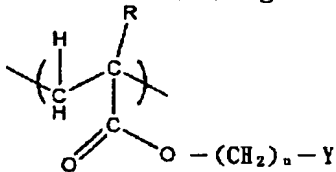
[Claim(s)]

[Claim 1] (A) In the positive-resist constituent containing the resinous principle to which the solubility over alkali increases according to an operation of an acid, the acid generator component which generates an acid by the exposure of the (B) radiation, and the (C) organic solvent (A) a part of the acrylic ester or the methacrylic ester unit which has as a component the dissolution control radical which constitutes a principal chain [at least] The configuration unit and acrylic acid or methacrylic acid guided from the ester of an acrylic acid or a methacrylic acid, and lactone ring content bridging mold saturation polycyclic type alcohol, and hydroxyl, The chemistry magnification mold positive-resist constituent characterized by using the polyacrylic ester or polymethacrylic acid ester permuted by the configuration unit guided from ester with the straight chain-like alcohol permuted by the alkoxy group or the acyl group.

[Claim 2] The acrylic ester or the methacrylic ester unit in which a resinous principle (A) has a dissolution (a1) control radical, a general formula (a2) [** 1]

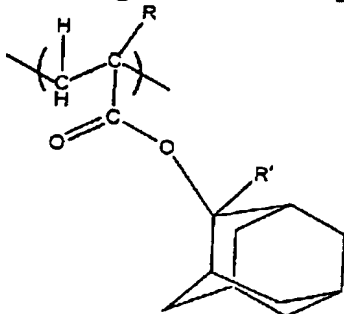


They are the configuration unit expressed with (a hydrogen atom or a methyl group, and m of R in a formula are 0 or 1), and (a3) a general formula [** 2].



It is the chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 1 which is a copolymer including the configuration unit expressed with (R in a formula has the same semantics as the above, and hydroxyl, an alkoxy group or an acyl group, and n of Y are the integers of 2-18).

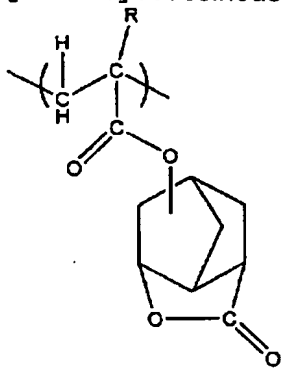
[Claim 3] Acrylic ester or a methacrylic ester unit (a1) with the dissolution control radical in a resinous principle (A) is a general formula [** 3].



It is the chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 2 which is the configuration unit expressed with (R in a formula has the same semantics as the above, and R' is a low-grade alkyl group).

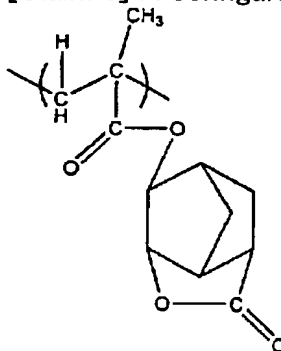
[Claim 4] The chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 3 which is the copolymer with which a resinous principle (A) consists of configuration unit (a1) 40-80-mol % and configuration unit (a2) 10-40-mol % and configuration unit (a3) 5-20-mol %.

[Claim 5] A resinous principle (A) is a general formula [** 4] as a configuration unit (a2).



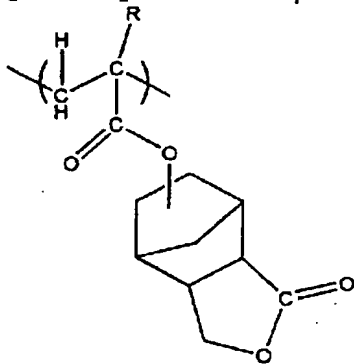
It is the chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 3 or 4 which is a copolymer including the configuration unit expressed with (R in a formula is a hydrogen atom or a low-grade alkyl group).

[Claim 6] A configuration unit (a2) is a formula [** 5].



The chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 5 which is the configuration unit come out of and expressed.

[Claim 7] A resinous principle (A) is a general formula [** 6] as a configuration unit (a2).



It is the chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 2, 3, or 4 which is a copolymer including the configuration unit expressed with (R in a formula is a hydrogen atom or a low-grade alkyl group).

[Claim 8] The chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 1 to 7 whose acid generator component (B) is the onium salt which makes fluorination alkyl sulfonic-acid ion an anion.

[Claim 9] Furthermore, the chemistry magnification mold positive-resist constituent containing at least one sort of 0.01-0.2 mass %s according to claim 1 to 8 chosen based on a resinous principle (A) from the low-grade fatty amines of the second class and the third class.

[Claim 10] The chemistry magnification mold positive-resist constituent according to claim 1 to 9 which is the partially aromatic solvent of at least one sort as which an organic solvent is chosen from propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and ethyl lactate, and gamma-butyrolactone.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In more detail, to activity light, especially ArF excimer laser light with a wavelength of 200nm or less, transparency is high and is high definition, and this invention can form a positive-resist constituent and the resist pattern excellent in a resist pattern configuration, dry etching-proof nature, and adhesion with a substrate, and relates to the positive-resist constituent of the chemistry magnification mold with which the Rhine edge roughness has moreover been improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] What protected polyhydroxy styrene with the transparency high as a base material resinous principle of a chemistry magnification mold resist over KrF excimer laser light (248nm) and the hydroxyl group of this by the dissolution control radical of acid dissociation nature has so far been used. However, detailed-ization of a semiconductor device progresses increasingly and development of the process using ArF excimer laser light (193nm) is furthered energetically by the end of today.

[0003] In the process using ArF excimer laser light (193nm), the resin which has the benzene ring like polyhydroxy styrene has the fault that transparency is inadequate, to this light. In order to conquer such a fault, as resin which does not have the benzene ring until now and is excellent in dry etching-proof nature much resin ("acrylic ester resin" is only called below) which has the unit guided to the ester section from the acrylic ester or methacrylic ester which has an adamantane frame in a principal chain is proposed (the patent No. 2881969 official report and JP,5-346668,A -- JP,7-234511,A, JP,9-73173,A, JP,9-90637,A, JP,10-161313,A, JP,10-319595,A, JP,11-12326,A, etc.

[0004] Development with the standard developer which is a tetramethylammonium hydroxide water solution of 2.38 mass % is possible for the positive resist using these acrylic ester resin, and the result which should be satisfied to some extent is further obtained in the transparency and dry etching-proof nature to ArF excimer laser light, and the adhesion over a substrate.

[0005] However, in the current semiconductor device field, although the pattern of further super-**** is required and the resolution 150nm or less and near 100nm has come to be needed, to such a demand, it is becoming already inadequate [the above-mentioned effectiveness].

[0006] And in order to obtain such a resist pattern of high definition in a good configuration, the dissolution control radical content acrylic ester unit part (for example, 2-methyl adamantyl methacrylate) of the acid dissociation nature in base material resin needs thin film-ization (the conventional thickness: about 500nm, thickness:300-400nm as which current is requested) of resist thickness, to be increased, etc.

[0007] However, since the film decrease at the time of dry etching will become large relatively compared with the thing of the conventional thickness if thin film-ization progresses and hydrophobicity will become large if it is necessary to raise dry etching-proof nature further and the dissolution control radical content acrylic ester unit part of acid dissociation nature is increased, the problem that adhesion with a substrate deteriorates arises. Moreover, if resist pattern size becomes detailed, resist pattern formation of a good configuration will also become difficult. For this reason, while raising more dry etching-proof nature and adhesion with a substrate with improvement in definition, it came to be required that a good resist pattern configuration should be acquired. In order to fill such a demand, it consisted of an acrylic-acid unit with a lactone ring content bridging saturation polynuclear hydrocarbon radical (meta), and an acrylic-acid unit and (meta) an acrylic acid or (meta) an acrylic-acid alkyl unit with a bridging polynuclear hydrocarbon radical (meta) with an acidolysis nature machine or a carboxyl group, and the chemistry magnification mold resist constituent containing a copolymer with the mass mean molecular weights 2000-200000 was proposed (JP,2000-26446,A).

[0008] It continues till recently. Like an ArF resist by the way, about what has the much more detailed semiconductor design rule of a target Although preventing the phenomenon in which the Rhine edge roughness (LER), i.e., irregularity uneven to the rim of Rhine, is formed out of the aforementioned requirement, and precision is spoiled, and the failure resulting from the minute surface dry area at the time of etching has come to take up as an important problem About this point, it is not solved yet.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention has the dry etching-proof nature excellent in high resolution, and adhesion with a substrate, and is made for the purpose of offering the chemistry magnification mold positive-resist constituent which gives the resist pattern of a good configuration with which the Rhine edge roughness has moreover been improved.

[0010]

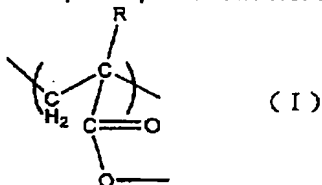
[Means for Solving the Problem] this invention persons as a resinous principle to which the solubility over alkali increases according to the operation of an acid used together with an acid generator as a result of repeating research variously about the chemistry magnification mold resist for ArF An acrylic acid or a methacrylic ester unit with a lactone ring content bridging saturation polynuclear hydrocarbon radical, By using a copolymer including an acrylic acid or a methacrylic ester unit with the straight chain-like alkyl group permuted by hydroxyl, the alkoxy group, or the acyl group Based on a header and this knowledge, it came to make this invention for the ability of dry etching-proof nature, adhesion with a substrate, and the Rhine edge roughness to be improved remarkably.

[0011] Namely, this invention is set to the positive-resist constituent containing the resinous principle to which the solubility over alkali increases according to an operation of the (A) acid, the acid generator component which generates an acid by the exposure of the (B) radiation, and the (C) organic solvent. (A) a part of the acrylic ester or the methacrylic ester unit which has as a component the dissolution control radical which constitutes a principal chain [at least] The configuration unit and acrylic acid or methacrylic acid guided from the ester of an acrylic acid or a methacrylic acid, and lactone ring content bridging mold saturation polycyclic type alcohol, and hydroxyl, The chemistry magnification mold positive-resist constituent characterized by using the polyacrylic ester or polymethacrylic acid ester permuted by the configuration unit guided from ester with the straight chain-like alcohol permuted by the alkoxy group or the acyl group is offered.

[0012]

[Embodiment of the Invention] It is required to be resin to which the solubility over alkali increases according to an operation of an acid as a resinous principle (A) in this invention constituent. It has the configuration unit guided as such resin from the acrylic ester or methacrylic ester which has a dissolution control radical, for example in a principal chain, and the polymer or copolymer by which an ester group is dissociated with an acid can be mentioned.

[0013] The polymer or copolymer which has the configuration unit guided from acrylic ester or methacrylic ester in a principal chain here is a general formula [** 7].



It is the polymer or copolymer which has the principal chain which consists of a configuration unit expressed with (R in a formula is a hydrogen atom or a methyl group).

[0014] And this thing needs to have the property in which the solubility over alkali increases with the acid which the acid generator component (B) use together generates in response to an operation of a radiation, and such a property protects the hydroxyl group of the carboxyl group in the configuration unit guide from an acrylic acid or a methacrylic acid by the dissolution control radical of acid dissociation nature, and is give by consider as alkali insolubility. According to an operation of the acid which the polymer or the copolymer with such a configuration unit generates from an acid generator component (B), although the exposure section of a resist layer serves as alkali fusibility as a result of a dissolution control radical's ****ing and changing to alkali fusibility, the unexposed section remains with alkali insolubility, and the resist pattern of a positive type is formed.

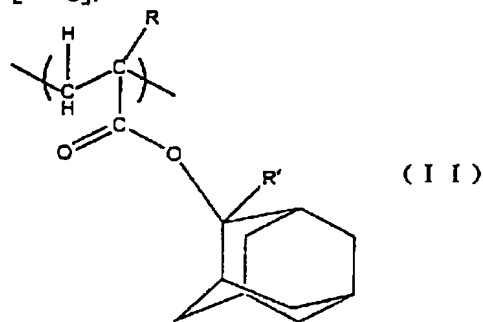
[0015] Out of the dissolution control radical known in the old chemistry magnification mold positive resist as this dissolution control radical, the thing of arbitration can be chosen suitably and can be used. Although lactone residue like the radical except the hydrogen atom of alpha carbon atom of the third class alkyl group, a tetrahydropyranyl group, a cyclic ether radical like a tetrahydrofuran radical, 1-ethoxyethyl radical, an alkoxyalkyl group like 1-methoxy propyl group, and gamma-butyrolactone or beta carbon atom etc. is mentioned as such a dissolution control radical, for example, the third class alkyl group is especially desirable.

[0016] As the third class alkyl group of this, the third class alkyl groups of annular, such as the radical excluding the hydrogen atom from letter alkyl groups of branching, such as tert-butyl and a tert-amyl group, or the hydroxyl group of 2-hydroxy-3-PINANON, 2-methyl adamantyl radical, 2-ethyl adamantyl radical, a 2-(1-adamantyl)-2-propyl group, 1-methylcyclohexyl radical, and 1-ethyl cyclohexyl radical, can be mentioned. These dissolution control radicals may have two or more sorts of different radicals in the (A) component.

[0017] Although the hydrocarbon group combined with the ester part of acrylic ester is a saturated hydrocarbon

radical of a monocyclic type or a polycyclic type, since a 2-low-grade alkyl adamantyl radical like 2-methyl adamantyl radical and 2-ethyl adamantyl radical is excellent in dry etching-proof nature and gives the resist pattern of high definition also in these, the third class alkyl group of annular [this] is desirable.

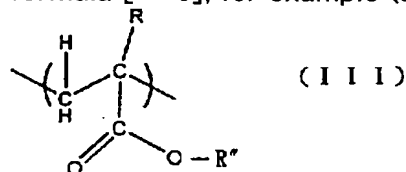
[0018] In addition, the acrylic ester unit which has a 2-low-grade alkyl adamantyl radical is a general formula [** 8].



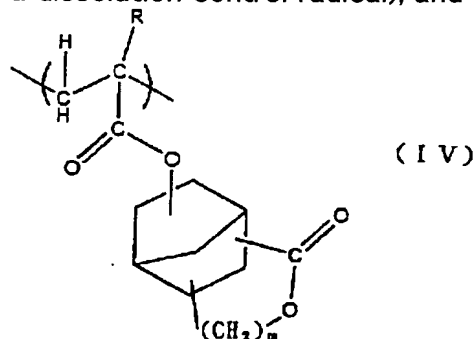
It can express with (R in a formula has the same semantics as the above, and R' is a low-grade alkyl group), a methyl group and an ethyl group can be mentioned as an example of R' in this, and especially a desirable thing is a methyl group.

[0019] In this invention, it is required to include the unit guided from an acrylic acid or methacrylic ester with the straight chain-like alkyl group permuted by the configuration unit guided from the acrylic ester or methacrylic ester which has the ester part in which a resinous principle has a lactone ring content bridging saturation polynuclear hydrocarbon radical by hydroxyl, the alkoxy group, or the acyl group.

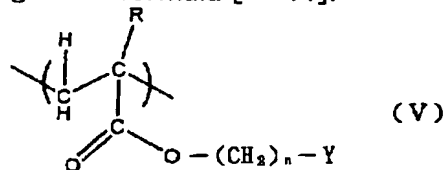
[0020] That is, as a resinous principle (A) in the positive-resist constituent of this invention, it is a general formula [** 9], for example (a1).



They are the configuration unit expressed with (R in a formula has the same semantics as the above, and R'' is a dissolution control radical), and a general formula (a2) [** 10].

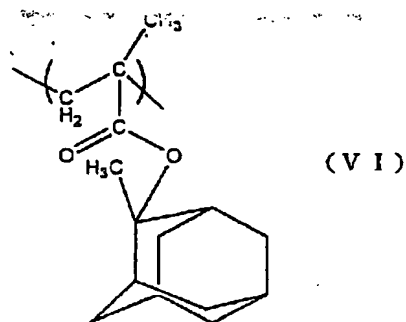


R and m in a formula are the configuration unit expressed (with the same semantics as the above), and (a3) a general formula [** 11].



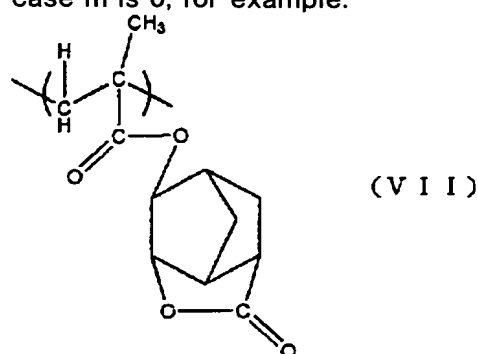
A copolymer including the configuration unit expressed with (R in a formula has the same semantics as the above, and hydroxyl, an alkoxy group or an acyl group, and n of Y are the integers of 2-18) is used.

[0021] And as a configuration unit (a1) expressed with said general formula (III), it is [Formula 12], for example.

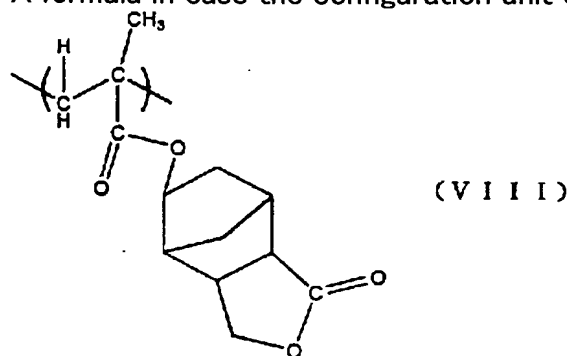


It comes out and the configuration unit expressed is desirable.

[0022] Moreover, as a configuration unit (a2) expressed with said general formula (IV), it is a formula [** 13] in case m is 0, for example.



A formula in case the configuration unit come out of and expressed or m is 1, [Formula 14]



It comes out and the configuration unit expressed is desirable.

[0023] As n in the configuration unit (a3) expressed with said general formula (V), it is carbon numbers 2-18, and $-(CH_2)-$ is straight chain-like alkylene. It is thought that that it is a straight chain-like has contributed to the improvement of LER. As an example of such a configuration unit (a3), a hydroxyethyl radical, a hydroxypropyl radical, 2-methoxy ethyl group, 2-ethoxyethyl radical, 2-acetyl ethyl group, etc. are mentioned. in addition, the mass average molecular weight of the resinous principle (A) in this invention -- 5000-20000 -- it is the range of 8000-15000 preferably.

[0024] this (a2) -- the inside of a resinous principle (A) -- at least ten-mol % -- being contained is desirable. and configuration unit [which is expressed with a general formula (II) especially in this invention] (a1) 40 - 80-mol % -- with 50 - 75-mol % preferably configuration unit [which is expressed with a general formula (IV)] (a2) 10 - 40-mol % -- with 20 - 35-mol % preferably The configuration unit (a3) 5 expressed with a general formula (V) - 20-mol % and the copolymer which consists of 7 - 15-mol % preferably Since the resist pattern with which it has the dry etching-proof nature excellent in high resolution and adhesion with a substrate, and the Rhine edge roughness has moreover been improved is given, it is suitable. Moreover, it is effective in the ability to reduce the surface dry area of the resist film formed more than 50 mol % and by considering as the 80 - 90-mol range of % preferably in the sum total of the configuration unit expressed in (IV) as a general formula (II).

[0025] In this invention constituent, to moreover, the monomer which forms each aforementioned configuration unit as this resinous principle (A) The acrylic-acid derivative which has a dry etching-proof disposition top radical well-known as a positive resist of a chemistry magnification mold, and a **** dissociative dissolution control radical until now, The carboxylic acid which has an ethylene nature double bond for considering as alkali fusibility, such as a methacrylic-acid derivative, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, and a fumaric acid, If needed, the well-known monomer used for manufacture of acrylic resin is combined suitably, and can carry out copolymerization, and it can use.

[0026] As the above-mentioned acrylic-acid derivative, the acrylic ester which protected the hydroxyl group of carboxyl groups, such as ester of acrylic-acid 1-adamantyl, acrylic-acid 2-adamantyl, acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid naphthyl, acrylic-acid benzyl, acrylic-acid 3-oxocyclohexyl, acrylic-acid bicyclo [2.2.1] heptyl, acrylic-acid tricyclo deca nil, an acrylic acid, and a terpeneol and ester of an acrylic acid and 3-bromoacetone, by the dry etching-proof disposition top radical or the **** dissociative substituent, for example is mentioned. Moreover, as a methacrylic-acid derivative, the derivative of the methacrylic acid corresponding to these acrylic-acid derivatives can be mentioned.

[0027] Moreover, as a carboxylic acid which has an ethylene nature double bond, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned, for example. As an example of the well-known monomer used for manufacture of acrylic resin, acrylic-acid alkyl ester, corresponding alkyl methacrylate ester, etc., such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid n-hexyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid lauryl, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, and 2-hydroxypropyl acrylate, can be mentioned, for example.

[0028] In addition, a resinous principle (A) can manufacture a corresponding acrylic ester monomer easily according to the well-known radical polymerization using a radical polymerization initiator like azobisisobutyronitril (azobisisobutironitoriru).

[0029] On the other hand, out of a thing conventionally well-known as an acid generator in a chemistry magnification mold resist as an acid generator component (B) which generates an acid by exposure in this invention constituent, the thing of arbitration can be chosen suitably and can be used. As an example of this acid generator, diphenyliodonium hexafluorophosphate, Phenyliodonium trifluoromethane sulfonate, (4-methoxyphenyl) Screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, diphenyl (4-methoxyphenyl) sulfonium trifluoromethane sulfonate, Diphenyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, (p-tert-buthylphenyl) Diphenyliodonium nonafluorobutane sulfonate, screw (p-tert-buthylphenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, Onium salts, such as triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonate, and the onium salt which makes fluorination alkyl sulfonic-acid ion an anion especially are desirable.

[0030] This acid generator component (B) may be used independently, and may be used combining two or more sorts. the loadings -- the (resinous principle A) 100 mass section -- receiving -- 0.5 - 30 mass section -- it is preferably chosen in the range of 1 - 10 mass section. If pattern formation is not fully performed under in the 0.5 mass section and these loadings exceed 30 mass sections, a uniform solution will be hard to be obtained, and it becomes the cause that preservation stability falls.

[0031] this invention constituent dissolves an aforementioned resinous principle (A) and an aforementioned acid generator component (B) in an organic solvent (C), and is used as a solution. under the present circumstances, the thing which can dissolve both the above-mentioned components and can be used as a uniform solution as an organic solvent to be used -- it is -- ****ing -- the thing of the arbitration out of a thing conventionally well-known as a solvent of a chemistry magnification mold resist -- one sort -- or it can choose suitably and two or more sorts can be used.

[0032] As an example of such an organic solvent (C), an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, and 2-heptanone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, a diethylene glycol, Diethylene-glycol mono-acetate, propylene glycol, and propylene glycol mono-acetate, The monomethyl ether of dipropylene glycol or dipropylene glycol mono-acetate, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as ring type ether like dioxane, methyl lactate, ethyl lactate, methyl acetate and ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, methoxy methyl propionate, and ethoxy ethyl propionate, can be mentioned.

[0033] Especially in this invention constituent, it is advantageous to use the partially aromatic solvent of at least one sort and gamma-butyrolactone which are chosen from propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and ethyl lactate as this organic solvent. In this case, as a mixed rate, it is chosen so that the mass ratio of the former and the latter may become the range of 70:30 thru/or 95:5.

[0034] A resist pattern configuration and in order to lengthen and place and to raise stability with the passage of time etc., the second class low-grade fatty amine and the third class low-grade fatty amine can be made to contain in this invention constituent if needed. As an example of this the second class and tertiary amine, a trimethylamine, diethylamine, triethylamine, JI-n propylamine, Tori-n propylamine, tripentylamine, diethanolamine, triethanolamine, etc. are mentioned. These may be used independently and may be used combining two or more sorts. These amines are usually used in the range of 0.01 - 0.2 mass % to a resinous principle (A).

[0035] this invention constituent can be made to carry out addition content of the surfactant for raising the additional resin for improving the engine performance of the additive which has a miscibility by request further, for example, the resist film, and spreading nature, a dissolution inhibitor, a plasticizer, a stabilizer, a coloring agent, the antihalation agent, etc.

[0036] As operation of this invention constituent, although the resist pattern formation approach of the

conventional photoresist technique is used, in order to carry out suitably, apply the solution of this resist constituent with a spinner etc., dry and a sensitization layer is made to form on a base material like a silicon wafer first, and through a desired mask pattern, ArF excimer laser light is irradiated and is heated for example, with an ArF aligner etc. to this. Subsequently, the development of this is carried out using an alkali developer, for example, a 0.1 – 10 mass % tetramethylammonium hydroxide water solution. Thus, a pattern faithful to a mask pattern can be obtained. Moreover, although especially this invention constituent is useful to an ArF excimer laser, it is more effective than it also to radiations, such as F2 laser of short wavelength, EUV (extreme ultraviolet rays) and VUV (vacuum ultraviolet radiation), an electron ray, an X-ray, and soft X ray.

[0037]

[Effect of the Invention] this invention constituent is a chemistry magnification mold, it has a good resist pattern configuration and the improved Rhine edge roughness while its transparency is high and it has high definition to activity light, especially ArF excimer laser light with a wavelength of 200nm or less, and it gives the resist pattern excellent in dry etching-proof nature and adhesion with a substrate. Therefore, it is used suitable for manufacture of the semiconductor device as which micro-machining is required as a positive resist of the chemistry magnification mold which makes ArF excimer laser light the light source.

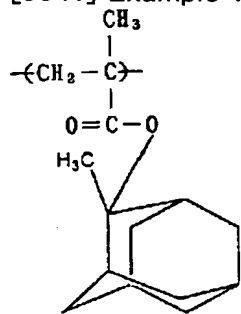
[0038]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further. In addition, the Rhine edge roughness value and dry etching-proof nature in each example are measured by the following approach.

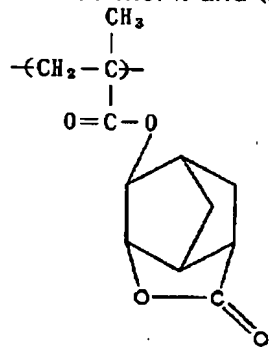
[0039] (1) Rhine edge roughness value; 32 width of face of the resist pattern of a sample was measured by length measurement SEM (the Hitachi, Ltd. make, trade name "S-9220"), and the 3 time value (3sigma) of standard deviation (sigma) was computed from the result. It means that roughness is small and the resist pattern of homogeneous line width was obtained, so that this 3sigma is small.

[0040] (2) Dry etching-proof nature; the amount of film decreases when processing by the etching system (the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make, trade name "OAPM-2400") was measured and evaluated, using the mixed gas (flow rate 30:30:100) of tetrafluoromethane (CF4), trifluoromethane (CHF3), and helium as etching gas.

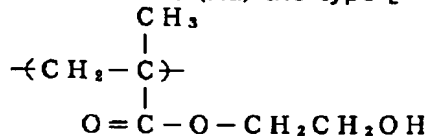
[0041] Example 1 (b) type [** 15]



The 60 mol % and (b) type of configuration units come out of and expressed [** 16]



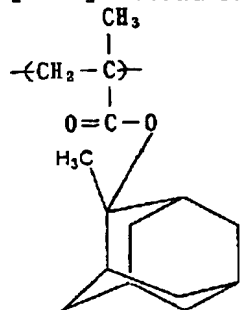
30 mol % and (Ha) the type [** 17] of configuration units which are come out of and expressed



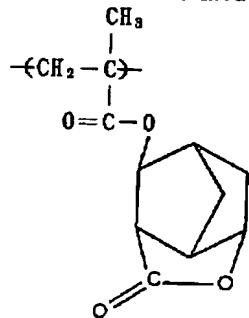
The copolymer (A component) 100 mass section of the mass average molecular weight 10,000 which comes out and consists of ten mol % of configuration units expressed, the triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate (B component) 0.2 mass section, the triphenylsulfonium NONAFUROORO butane sulfonate 2.0 mass section, and the triethanolamine 0.2 mass section were dissolved in the propylene-glycol-monomethyl-ether 800 mass section, and the positive-resist constituent solution was prepared. Subsequently, the resist layer of 360nm of

thickness was formed by applying this resist solution using a spinner on the silicon wafer which prepared the organic antireflection film (the product made from SHIPURE, trade name "AR-19") of 820Å of thickness, and drying for 90 seconds at 140 degrees C (pre bake) on a hot plate. Subsequently, with the ArF aligner (the NIKON CORP. make, "NSR-S302trade-name A" NA=0.6), after 130 degrees C having carried out heating (PEB) processing for 90 seconds after irradiating ArF excimer laser light (193nm) alternatively, and carrying out paddle development for 30 seconds in a 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide water solution subsequently, it rinsed for 30 seconds and dried. As for the marginal resolution of the resist pattern formed by such actuation, 120nm Rhine and a tooth-space pattern were formed in 1:1. When the exposure time in that case (sensitivity) was measured in mJ/cm² (the amount of energy) unit, it was 17.0 mJ/cm², and the pattern configuration of a 120 above-mentionednm Rhine and a tooth space was excellent in perpendicularity, and was a good resist pattern. Film peeling was not accepted about this resist pattern, but good adhesion was shown. Moreover, the depth of focus width of face of a 130nm Rhine and a tooth-space pattern was 0.6 micrometers. Furthermore, it was 144nm when the amount of film decreases was calculated. Moreover, the amount of Rhine edge roughness was 8.5.

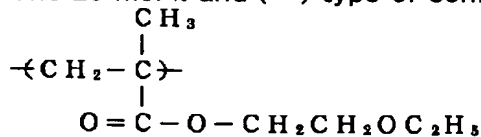
[0042] Instead of the copolymer of A component in example 2 example 1, it is a (d) type [** 18].



The 65 mol % and (e) type of configuration units come out of and expressed [** 19]

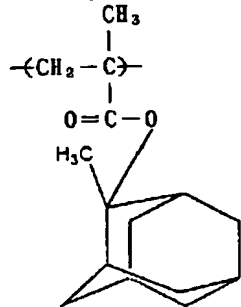


The 25 mol % and (**) type of configuration units come out of and expressed [** 20]

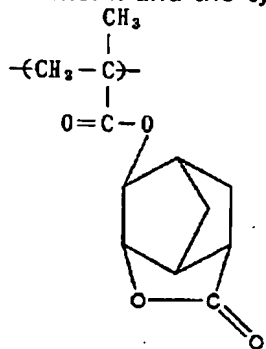


It came out, and consisted of ten mol % of configuration units expressed, and the positive-resist constituent was prepared like the example 1 except having used the copolymer of the mass mean molecular weight 10,000. Subsequently, the resist pattern was made to form like an example 1 using this resist solution. Thus, about the obtained resist pattern, like the example 1, 120nm Rhine and a tooth-space pattern were excellent in perpendicularity, and were formed in the good configuration, and sensitivity is 16 mJ/cm², and moreover, film peeling was not accepted but showed good adhesion. Moreover, the depth of focus width of face of a 130nm Rhine and a tooth-space pattern was [148nm and the amount of Rhine edge roughness of 0.6 micrometers and the amount of film decreases] 7.1.

[0043] Instead of the copolymer of A component in example of comparison 1 example 1, it is a formula [** 21].



60 mol % and the type [** 22] of configuration units which are come out of and expressed



The positive-resist constituent was prepared like the example 1 except having used the copolymer of the mass mean molecular weight 14,000 which comes out and consists of 40 mol % of configuration units expressed. Subsequently, the resist pattern was made to form like an example 1 using this resist solution. Thus, about the obtained resist pattern, 130nm Rhine and a tooth-space pattern were formed in the T character-like configuration, and sensibility was 18 mJ/cm². There was no film peeling and adhesion was still better. Moreover, the depth of focus width of face of a 130nm Rhine and a tooth-space pattern was [139nm and the amount of Rhine edge roughness of 0.4 micrometers and the amount of film decreases] 18.2.

[0044] The positive-resist constituent was prepared like the example 1 using the copolymer of the mass mean molecular weight 10,000 which consists of 60 mol % [in an example 1 / of (b) configuration units], and ten mol % of 30 mol % and methacrylic-acid units of (b) configuration units, and, subsequently the resist pattern was made to form as an example 2 (A) component of a comparison using this. Thus, about the obtained resist pattern, 120nm Rhine and a tooth-space pattern were formed by the shape of a rectangle, and sensibility was 21 mJ/cm². There was no film peeling and adhesion was still better. Moreover, the depth of focus width of face of a 130nm Rhine and a tooth-space pattern was [140nm and the amount of Rhine edge roughness of 0.6 micrometers and the amount of film decreases] 10.6.

[0045] The positive-resist constituent was prepared like the example 2 of a comparison, and, subsequently the resist pattern was made to form using this using the copolymer of the mass mean molecular weight 10,000 including an ethyl methacrylate unit instead of the methacrylic-acid unit of the (A) component in the example 2 of example of comparison 3 comparison. Thus, about the obtained resist pattern, 120nm Rhine and a tooth-space pattern were formed by the shape of a rectangle, and sensibility was 18 mJ/cm². There was no film peeling and adhesion was still better. Moreover, the depth of focus width of face of a 130nm Rhine and a tooth-space pattern was [142nm and the amount of Rhine edge roughness of 0.6 micrometers and the amount of film decreases] 10.0.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-162745

(P2002-162745A)

(43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/26		C 0 8 F 220/26	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 1 0 0
5/17		5/17	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-360110(P2000-360110)

(22) 出願日 平成12年11月27日(2000.11.27)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 岩井 武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高解像度で優れた耐ドライエッチング性及び基板との密着性を有し、しかもラインエッジラフネスが改善された良好な形状のレジストパターンを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 酸的作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分及び(C) 有機溶剤を含むポジ型レジスト組成物において、(A) 成分として、主鎖を構成する溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位の少なくとも一部が、アクリル酸又はメタクリル酸とラクトン環含有橋かけ型飽和多環式アルコールとのエステルから誘導される構成単位及びアクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基で置換された直鎖状アルコールとのエステルから誘導される構成単位により置換されたポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステルを用いた化学増幅型ポジ型レジスト組成物とする。

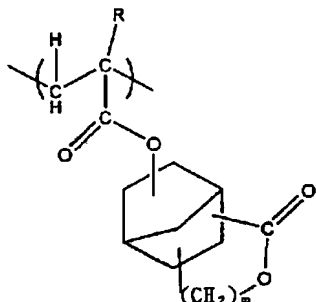
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分及び (C) 有機溶剤を含むポジ型レジスト組成物において、(A) 成分として、主鎖を構成する溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位の少なくとも一部が、アクリル酸又はメタクリル酸とラクトン環含有橋かけ型飽和多環式アルコールとのエステルから誘導される構成単位及びアクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシル基、アルコキシ基又はアシル基で置換された直鎖状アルコールとのエステルから誘導される構成単位により置換されたポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステルを用いたことを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

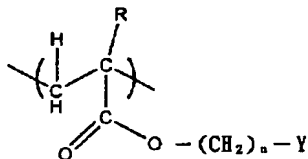
【請求項 2】 樹脂成分 (A) が、(a₁) 溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位、(a₂) 一般式

【化 1】



(式中の R は水素原子又はメチル基、m は 0 又は 1 である) で表わされる構成単位及び (a₃) 一般式

【化 2】

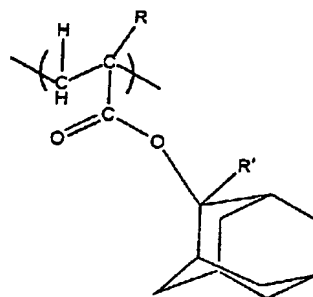


(式中の R は前記と同じ意味をもち、Y はヒドロキシル基、アルコキシ基又はアシル基、n は 2～18 の整数である) で表わされる構成単位を含む共重合体である請求項 1 記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 樹脂成分 (A) 中の溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位 (a₁) が、一般式

【化 3】

2



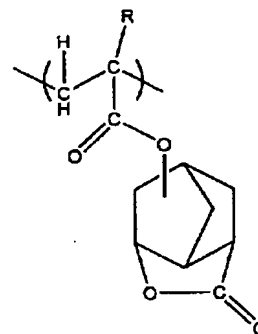
10 (式中の R は前記と同じ意味をもち、R' は低級アルキル基である) で表わされる構成単位である請求項 2 記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 樹脂成分 (A) が、構成単位 (a₁) 40～80 モル%、構成単位 (a₂) 10～40 モル%、構成単位 (a₃) 5～20 モル% からなる共重合体である請求項 3 記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 樹脂成分 (A) が、構成単位 (a₂) として、一般式

【化 4】

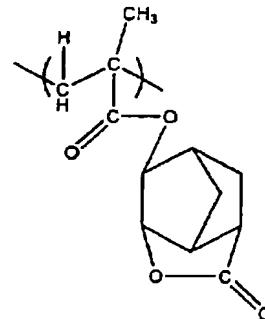
20



(式中の R は水素原子又は低級アルキル基である) で表わされる構成単位を含む共重合体である請求項 3 又は 4 記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 構成単位 (a₂) が、式

【化 5】



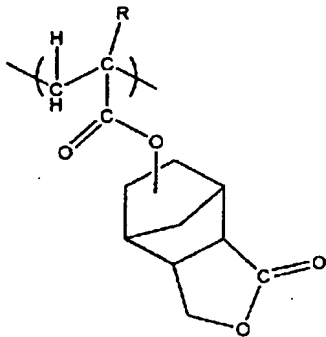
で表わされる構成単位である請求項 5 記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】 樹脂成分 (A) が、構成単位 (a₂) として、一般式

【化 6】

50

3



(式中のRは水素原子又は低級アルキル基である)で表わされる構成単位を含む共重合体である請求項2、3又は4記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 酸発生剤成分(B)が、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩である請求項1ないし7のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 さらに、樹脂成分(A)に基づき、第二級及び第三級の低級脂肪族アミンの中から選ばれた少なくとも1種0.01~0.2質量%を含む請求項1ないし8のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 有機溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び乳酸エチルの中から選ばれた少なくとも1種とγ-ブチロラクトンとの混合溶剤である請求項1ないし9のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポジ型レジスト組成物、さらに詳しくは、波長200nm以下の活性光、特にArFエキシマレーザ光に対して透明性が高く、かつ高解像性で、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができ、しかもラインエッジラフネスが改善された化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 これまで化学増幅型レジストの基材樹脂成分としては、KrFエキシマレーザ光(248nm)に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやこれの水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられてきた。しかしながら、今日では、半導体素子の微細化はますます進み、ArFエキシマレーザ光(193nm)を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

【0003】 ArFエキシマレーザ光(193nm)を用いるプロセスでは、ポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂は、この光に対して透明性が

4

不十分であるという欠点を有している。このような欠点を克服するために、これまでベンゼン環を有さず、かつ耐ドライエッチング性に優れた樹脂として、エステル部にアダマンタン骨格を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有する樹脂(以下単に「アクリル酸エステル樹脂」と称す)が多数提案されている(特許第2881969号公報、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報、特開平10-319595号公報及び特開平11-12326号公報など)。

【0004】 これらのアクリル酸エステル樹脂を用いたポジ型レジストは、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液である標準現像液で現像可能であり、さらにArFエキシマレーザ光に対する透明性、耐ドライエッチング性及び基板に対する密着性において、ある程度満足すべき結果が得られている。

【0005】 しかしながら、現在の半導体素子分野においては、さらに超微細のパターンが要求され、150nm以下や100nm付近の解像度が必要とされるようになってきたが、このような要求に対しては、もはや上記の効果では不十分となってきている。

【0006】 そして、このような高解像性のレジストパターンを良好な形状で得るためには、レジスト膜厚の薄膜化(従来の膜厚:約500nm、現在の要望される膜厚:300~400nm)や基材樹脂中における酸解離性の溶解抑制基含有アクリルエステル単位部分(例えば2-メチルアダマンチルメタクリレート)の増大などが必要である。

【0007】 しかしながら、薄膜化が進めばドライエッチング時の膜減りが従来の膜厚のものに比べ相対的に大きくなるので、耐ドライエッチング性をいっそう向上させる必要があるし、酸解離性の溶解抑制基含有アクリルエステル単位部分を増大させると疎水性が大きくなるため、基板との密着性が劣化するという問題が生じる。また、レジストパターンサイズが微細になると良好な形状のレジストパターン形成も困難になる。このため、解像性の向上に伴い、耐ドライエッチング性及び基板との密着性をより向上させると共に、良好なレジストパターン形状を得ることが要求されるようになった。このような要求を満たすために、ラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をもつ(メタ)アクリル酸単位と、酸分解性基又はカルボキシル基をもつ橋かけ多環式炭化水素基をもつ(メタ)アクリル酸単位及び(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸アルキル単位から構成され、質量平均分子量2000~20000をもつ共重合体を含む化学増幅型レジスト組成物が提案された(特開2000-26446号公報)。

【0008】 ところで、最近に至り、ArFレジストの

ように、ターゲットの半導体デザインルールがいつそう微細なものについては、前記の要求事項の外にラインエッジラフネス（LER）、すなわちラインの外縁に不均一な凹凸が形成され、精度がそこなわれる現象や、エッチング時における微小な表面荒れに起因する障害を防止することが重要な問題として採り上げるようになってきたが、この点については、まだ解決されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高解像度で優れた耐ドライエッチング性及び基板との密着性を有し、しかもラインエッジラフネスが改善された良好な形状のレジストパターンを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ARF用化学増幅型レジストについて種々研究を重ねた結果、酸発生剤と併用する、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分として、ラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位と、ヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基で置換された直鎖状アルキル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位とを含む共重合体を用いることにより、耐ドライエッチング性、基板との密着性及びラインエッジラフネスを著しく改善しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明は、（A）酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分、（B）放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分及び

（C）有機溶剤を含むポジ型レジスト組成物において、（A）成分として、主鎖を構成する溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位の少なくとも一部が、アクリル酸又はメタクリル酸とラクトン環含有橋かけ型飽和多環式アルコールとのエステルから誘導される構成単位及びアクリル酸又はメタクリル酸とヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基で置換された直鎖状アルコールとのエステルから誘導される構成単位により置換されたポリアクリル酸エステル又はポリメタクリル酸エステルを用いたことを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

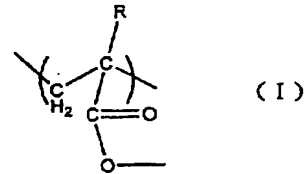
【0012】

【発明の実施の形態】本発明組成物において樹脂成分（A）としては、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂であることが必要である。このような樹脂としては、例えば溶解抑制基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有し、エステル基が酸により解離される重合体又は共重合体を挙げることができる。

【0013】ここで、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する重

合体又は共重合体とは、一般式

【化7】



（式中のRは水素原子又はメチル基である）で表わされる構成単位からなる主鎖を有する重合体又は共重合体である。

【0014】そして、このものは併用される酸発生剤成分（B）が放射線の作用を受けて発生する酸によりアルカリに対する溶解性が増大するという性質を有することが必要であり、このような性質は、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される構成単位中のカルボキシル基の水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護し、アルカリ不溶性とすることによって付与される。このような構成単位をもつ重合体又は共重合体は、酸発生剤成分（B）から発生する酸の作用により、溶解抑制基が脱離し、アルカリ可溶性に変わる結果、レジスト層の露光部はアルカリ可溶性となるが、未露光部はアルカリ不溶性のまま残り、ポジ型のレジストパターンが形成される。

【0015】この溶解抑制基としては、これまでの化学増幅型ポジ型レジストにおいて知られている溶解抑制基の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。そのような溶解抑制基としては、例えば第三級アルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基のような環状エーテル基、1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基のようなアルコキシアシル基、γ-ブチロラク톤のα炭素原子又はβ炭素原子の水素原子を除いた基のようなラクトン残基などが挙げられるが、特に第三級アルキル基が好ましい。

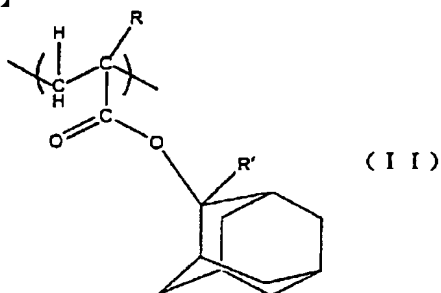
【0016】この第三級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基などの分岐状アルキル基や2-ヒドロキシ-3-ピナノンの水酸基から水素原子を除いた基、2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基などの環状第三級アルキル基を挙げることができる。これらの溶解抑制基は異なる2種以上の基を（A）成分中に有していてもよい。

【0017】この環状第三級アルキル基は、アクリル酸エステルのエステル部分と結合する炭化水素基が単環式又は多環式の飽和炭化水素基であるが、これらの中でも2-メチルアダマンチル基、2-エチルアダマンチル基のような2-低級アルキルアダマンチル基が耐ドライエッチング性に優れ、高解像性のレジストパターンを与えるので好ましい。

【0018】なお、2-低級アルキルアダマンチル基を

7

有するアクリル酸エステル単位は、一般式
【化8】

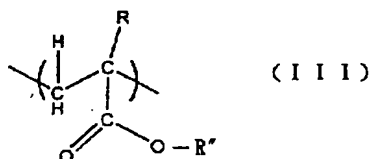


(式中のRは前記と同じ意味をもち、R'は低級アルキル基である)で表わすことができ、この中のR'の例としてはメチル基、エチル基を挙げることができ、特に好ましいのはメチル基である。

【0019】本発明においては、樹脂成分がラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をもつエステル部分を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位と、ヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基で置換された直鎖状アルキル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された単位を含むことが必要である。

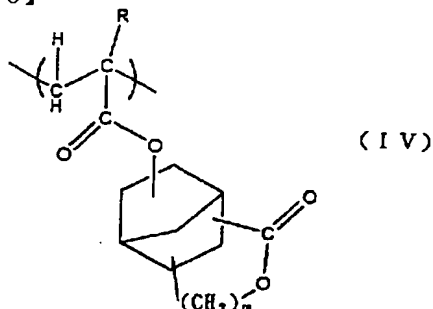
【0020】すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物における樹脂成分(A)としては、例えば(a₁)一般式

【化9】



(式中のRは前記と同じ意味をもち、R''は溶解抑制基である)で表わされる構成単位、(a₂)一般式

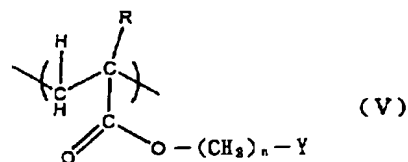
【化10】



(式中のR及びmは前記と同じ意味をもつ)で表わされる構成単位及び(a₃)一般式

【化11】

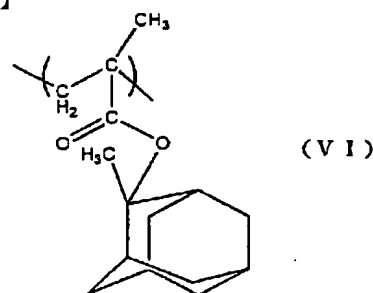
8



(式中のRは前記と同じ意味をもち、Yはヒドロキシル基、アルコキシル基又はアシル基、nは2~18の整数である)で表わされる構成単位を含む共重合体が用いられる。

【0021】そして、前記一般式(I I I)で表わされる構成単位(a₁)としては、例えば

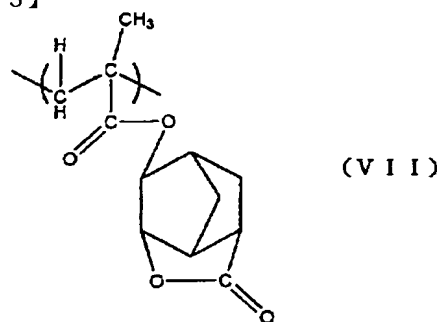
【化12】



で表わされる構成単位が好ましい。

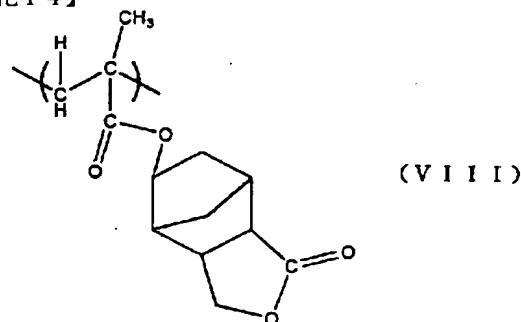
【0022】また、前記一般式(I V)で表わされる構成単位(a₂)としては、例えばmが0である場合の式

【化13】



で表わされる構成単位、あるいはmが1である場合の式、

【化14】



で表わされる構成単位が好ましい。

【0023】前記一般式(V)で表わされる構成単位(a₃)におけるnとしては、炭素数2~18であり、 $-(CH_2)-$ は直鎖状のアルキレンである。直鎖状であることがLERの改善に寄与しているものと思われる。このような構成単位(a₃)の具体例としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-アセチルエチル基などが挙げられる。なお、本発明における樹脂成分(A)の質量平均分子量は5000~20000、好ましくは8000~15000の範囲である。

【0024】この(a₂)は樹脂成分(A)中に少なくとも10モル%含まれるのが好ましい。そして、本発明においては、特に一般式(II)で表わされる構成単位(a₁)40~80モル%、好ましくは50~75モル%と、一般式(IV)で表わされる構成単位(a₂)10~40モル%、好ましくは20~35モル%と、一般式(V)で表わされる構成単位(a₃)5~20モル%、好ましくは7~15モル%とからなる共重合体が、高解像度で優れた耐ドライエッチング性及び基板との密着性を有し、しかもラインエッジラフネスが改善されたレジストパターンを与えるので、好適である。また、一般式(II)と(IV)で表わされる構成単位の合計を50モル%以上、好ましくは80~90モル%の範囲とすることにより、形成されたレジスト膜の表面荒れを低減しようという効果もある。

【0025】また、本発明組成物においては、この樹脂成分(A)として、前記の各構成単位を形成するモノマーに、これまで化学増幅型のポジ型レジストとして公知の耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性の溶解抑制基を有するアクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのアルカリ可溶性とするためのエチレン性二重結合を有するカルボン酸、アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーなどを必要に応じ、適宜組み合わせ、共重合させて用いることができる。

【0026】上記のアクリル酸誘導体としては、例えばアクリル酸1-アダマンチル、アクリル酸2-アダマンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ナフチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸3-オキソシクロヘキシル、アクリル酸ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸とテルピネオールとのエステル、アクリル酸と3-プロモアセトンとのエステルなどのカルボキシル基の水酸基を耐ドライエッチング性向上基や酸非解離性置換基で保護したアクリル酸エステルなどが挙げられる。また、メタクリル酸誘導体としてはこれらのアクリル酸誘導体に対応するメタクリル酸の誘導体を挙げることができる。

【0027】また、エチレン性二重結合を有するカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレ

イン酸、フマル酸などが挙げられる。アクリル樹脂の製造に用いられる公知のモノマーの例としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどのアクリル酸アルキルエステル及び対応するメタクリル酸アルキルエステルなどを挙げることができる。

【0028】なお、樹脂成分(A)は、相当するアクリル酸エステルモノマーをアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いる公知のラジカル重合により容易に製造することができる。

【0029】一方、本発明組成物における露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)としては、従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。この酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンズルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンズルホネートなどのオニウム塩、なかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

【0030】この酸発生剤成分(B)は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、樹脂成分(A)100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部の範囲で選ばれる。この配合量が0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

【0031】本発明組成物は、前記の樹脂成分(A)及び酸発生剤成分(B)を有機溶剤(C)に溶解させて溶液として用いられる。この際用いる有機溶剤としては、上記の両成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

【0032】このような有機溶剤(C)の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類

10

20

30

40

50

や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。

【0033】本発明組成物においては、この有機溶剤として、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤を用いるのが有利である。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が70:30ないし95:5の範囲になるように選ばれる。

【0034】本発明組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、必要に応じて第二級低級脂肪族アミンや第三級低級脂肪族アミンを含有させることができる。この第二級や第三級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのアミンは、樹脂成分

(A) に対して、通常0.01~0.2質量%の範囲で用いられる。

【0035】本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0036】本発明組成物の使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。また、本発明組成物は、特にArFエキシマレーザーに有用であるが、それより短波長のF₂レーザー、EUV（極紫外線）、VU

V（真空紫外線）、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

【0037】

【発明の効果】本発明組成物は、化学増幅型であって、波長200nm以下の活性光、特にArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、かつ高解像性を有すると共に、良好なレジストパターン形状と改善されたラインエッジラフネスをもち、耐ドライエッチング性及び基板との密着性に優れたレジストパターンを与える。したがって、ArFエキシマレーザー光を光源とする化学増幅型のポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられる。

【0038】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例中のラインエッジラフネス値及び耐ドライエッチング性は次の方法により測定したものである。

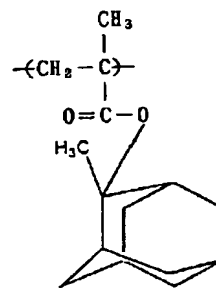
【0039】(1) ラインエッジラフネス値；測長SEM（日立製作所社製、商品名「S-9220」）により、試料のレジストパターンの幅を32箇所測定し、その結果から標準偏差(σ)の3倍値(3σ)を算出した。この 3σ が小さい程、ラフネスが小さく均一幅のレジストパターンが得られたことを意味する。

【0040】(2) 耐ドライエッチング性；テトラフルオロメタン(CF₄)、トリフルオロメタン(CHF₃)及びヘリウムの混合ガス（流量比30:30:100）をエッチングガスとして用い、エッチング装置（東京応化工業社製、商品名「OAPM-2400」）により処理したときの膜減り量を測定し、評価した。

【0041】実施例1

(イ) 式

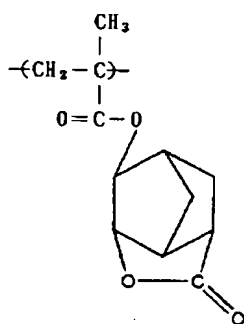
【化15】



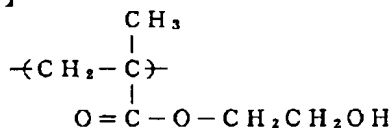
で表わされる構成単位60モル%、(ロ) 式

【化16】

13



で表わされる構成単位30モル%及び(ハ)式
【化17】



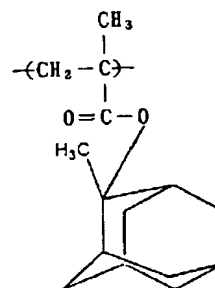
で表わされる構成単位10モル%からなる、質量平均分子
量10,000の共重合体(A成分)100質量部
と、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスル
ホネート(B成分)0.2質量部と、トリフェニルスル
ホニウムノナフロオロブタンスルホネート2.0質量部
と、トリエタノールアミン0.2質量部とを、プロピレ
ングリコールモノメチルエーテル800質量部に溶解し
てポジ型レジスト組成物溶液を調製した。次いで、この
レジスト溶液をスピンナーを用いて、膜厚820Åの有
機反射防止膜(シプレー社製、商品名「AR-19」)
を設けたシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート
上で140℃(pre bake)で90秒間乾燥する
ことにより、膜厚360nmのレジスト層を形成した。
次いで、ArF露光装置(ニコン社製、商品名「NSR
-S302A」, NA=0.6)により、ArFエキシ
マレーザー光(193nm)を選択的に照射したのち、
130℃、90秒間加熱(PEB)処理し、次いで2.
38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶
液で30秒間パドル現像したのち、30秒間水洗して乾
燥した。このような操作で形成されたレジストパターン
の限界解像度は120nmのラインアンドスペースパ
ターンが1:1に形成された。その際の露光時間(感度)
をmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定したとこ
ろ、17.0mJ/cm²であり、そして上記120n
mのラインアンドスペースのパターン形状は垂直性に優
れ、良好なレジストパターンであった。このレジストパ
ターンについては膜剥がれは認められず、良好な密着性
を示した。また、130nmのラインアンドスペースパ
ターンの焦点深度幅は0.6μmであった。さらに、膜
減り量を求めたところ、144nmであった。また、ラ
インエッジラフネス量は8.5であった。

【0042】実施例2

実施例1におけるA成分の共重合体の代りに、(ニ)式

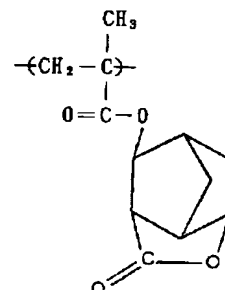
14

【化18】



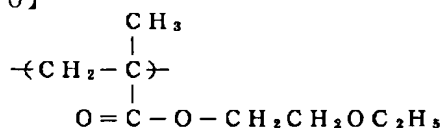
10

で表わされる構成単位65モル%、(ホ)式
【化19】



20

で表わされる構成単位25モル%及び(ヘ)式
【化20】



30

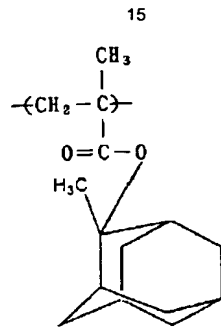
で表わされる構成単位10モル%からなり、質量平均分
子量10,000の共重合体を用いたこと以外は、実施
例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。次
いで、このレジスト溶液を用い、実施例1と同様にして
レジストパターンを形成させた。このようにして得たレ
ジストパターンについては、実施例1と同様に120n
mのラインアンドスペースパターンは垂直性に優れ、良
好な形状で形成され、感度は16mJ/cm²であり、
しかも膜剥がれは認められず、良好な密着性を示した。
また、130nmのラインアンドスペースパターンの焦
点深度幅は0.6μm、膜減り量は148nm、ライン
エッジラフネス量は7.1であった。

40

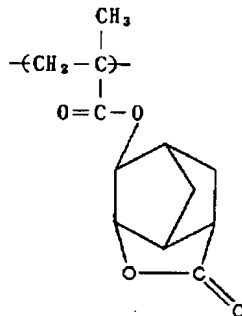
【0043】比較例1

実施例1におけるA成分の共重合体の代りに、式

【化21】



で表わされる構成単位60モル%及び式
【化22】



で表わされる構成単位40モル%からなる、質量平均分子量14,000の共重合体を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。次いで、このレジスト溶液を用い、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成させた。このようにして得たレジストパターンについては、130nmのラインアンドスペースパターンがT字状の形状で形成され、感度は18mJ/cm²であった。さらに膜剥がれはなく、密着

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
G03F 7/004 501
H01L 21/027

(72)発明者 藤村 悟史
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

性は良好であった。また、130nmのラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は0.4μm、膜減り量は139nm、ラインエッジラフネス量は18.2であった。

【0044】比較例2

(A)成分として、実施例1における(イ)構成単位60モル%、(ロ)構成単位30モル%及びメタクリル酸単位10モル%からなる、質量平均分子量10,000の共重合体を用い、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いでこれを用いてレジストパターンを形成させた。このようにして得たレジストパターンについては、120nmのラインアンドスペースパターンが矩形状で形成され、感度は21mJ/cm²であった。さらに膜剥がれはなく、密着性は良好であった。また、130nmのラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は0.6μm、膜減り量は140nm、ラインエッジラフネス量は10.6であった。

【0045】比較例3

比較例2における(A)成分のメタクリル酸単位の代りに、メタクリル酸エチル単位を含む、質量平均分子量10,000の共重合体を用い、比較例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製し、次いでこれを用いてレジストパターンを形成させた。このようにして得たレジストパターンについては、120nmのラインアンドスペースパターンが矩形状で形成され、感度は18mJ/cm²であった。さらに膜剥がれはなく、密着性は良好であった。また、130nmのラインアンドスペースパターンの焦点深度幅は0.6μm、膜減り量は142nm、ラインエッジラフネス量は10.0であった。

F I テーマコード(参考)

G03F 7/004 501
H01L 21/30 502R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AA14 AB16
AC04 AC08 AD03 BE07 BE10
BG00 CB14 CB41 CC03 CC20
FA17
4J002 BG071 EV246 EW046 GP03
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA03R
BA04R BA11Q BA15Q BC07P
BC08Q BC53Q CA05 JA38